

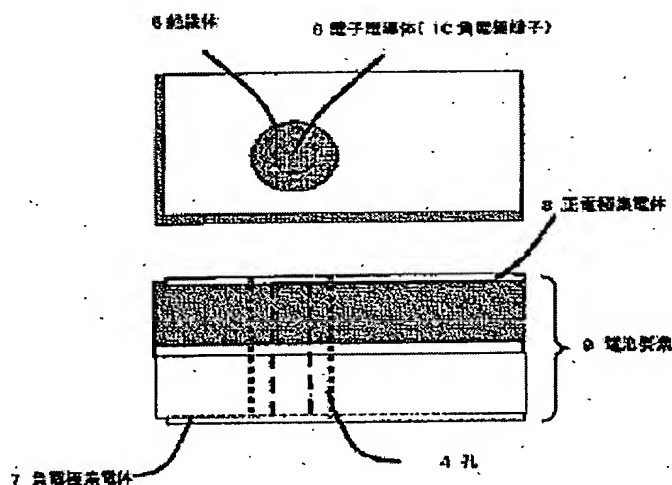
WHOLE SOLID SECONDARY BATTERY

Patent number: JP2001185123
Publication date: 2001-07-06
Inventor: KITAHARA NOBUYUKI; KAMIMURA TOSHIHIKO;
MISHIMA HIROMITSU; UMAGOME SHINJI; OSAKI
MAKOTO; HARA TORU; HIGUCHI HISASHI
Applicant: KYOCERA CORP
Classification:
- international: H01M2/30; H01M10/36
- european:
Application number: JP19990365529 19991222
Priority number(s): JP19990365529 19991222

Report a data error here

Abstract of JP2001185123

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve connection with peripheral apparatus such as a board to be mounted and to reduce area required for mounting, to promote effective mounting of whole solid batteries on small size apparatuses, by devising terminal take-out shape of the whole solid secondary battery.
SOLUTION: In a whole solid secondary battery which comprises positive electrodes, solid electrolyte and negative electrodes layered in order, a hole piercing from one of the electrode side of positive electrode and the negative electrode through the electrolyte and another electrode is provided. The inside wall of the hole is covered with insulation material and conductive material is filled in its center. A take-out terminal of one of the electrodes is provided on another electrode of the above.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-185123

(P2001-185123A)

(43) 公開日 平成13年7月6日(2001.7.6)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマート*(参考)

H 0 1 M 2/30

H 0 1 M 2/30

D 5 H 0 2 2

10/36

10/36

A 5 H 0 2 9

10/38

10/38

10/40

10/40

B

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平11-365529

(22) 出願日

平成11年12月22日(1999.12.22)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72) 発明者 北原 暢之

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京

セラ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 上村 俊彦

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京

セラ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 三島 洋光

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京

セラ株式会社中央研究所内

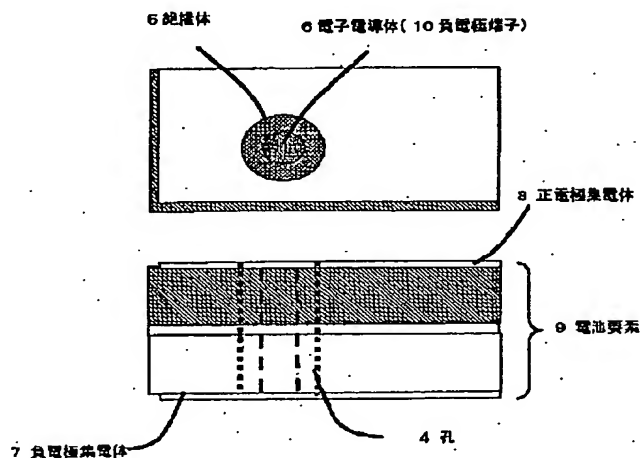
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体二次電池

(57) 【要約】

【課題】 全固体二次電池の端子の取り出し形状を工夫することにより、小型機器への全固体電池の効率的な実装を図るため、搭載すべき基板などの周辺機器との接続性を改善し、必要とする設置面積を小さくする。

【解決手段】 正電極、固体電解質、および負電極を順次積層してなる全固体二次電池において、前記正電極または負電極のうちの一方の電極側から前記固体電解質と他方の電極を貫通する孔を設け、この孔の内壁部を絶縁材料で被覆すると共に、中心部に導電材料を充填して、前記一方の電極の取出端子を前記他方の電極側に設けたことを特徴とする。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正電極、固体電解質、および負電極を順次積層してなる全固体二次電池において、前記正電極または負電極のうちの一方の電極側から前記固体電解質と他方の電極を貫通する孔を設け、この孔の内壁部を絶縁材料で被覆すると共に、中心部に導電材料を充填して、前記一方の電極の取出端子を前記他方の電極側に設けたことを特徴とする全固体二次電池。

【請求項2】 正電極、固体電解質、および負電極を順次積層してなる全固体二次電池において、前記正電極または負電極のうちの一方の電極側から前記固体電解質と他方の電極の端面部に凹状溝を設け、この凹状溝の側壁部を絶縁材料で被覆すると共に、その外側に導電材料を配設して、前記一方の電極の取出端子を前記他方の電極側に設けたことを特徴とする全固体二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、全固体二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来、各種電池の電解質としては、一般に、水系あるいは非水系の電解液が使用されていたが、近年、ビデオ撮影装置やノートパソコン、携帯電話等の携帯用情報端末機器に代表される各種電子応用機器の薄型かつ軽量小型化の要求に伴い、前述のような液状の電解質に代えて、正負一對の電極間に高分子材料で構成されたゲル状の電解質を用いた固体電解質電池が注目されている。

【0003】また、電解質として無機固体電解質や高分子固体電解質を用いる固体電解質電池も各種提案されている。これら電池では固体であるがゆえに塗布積層等の方法で薄型化が可能になり、携帯機器への積極的な搭載が図られている。

【0004】さらに、電極活物質ならびに電解質の何れも無機化合物で形成された全固体二次電池も、安全性が高く、温度使用範囲が広範にとれるといったメリットを生かせるものとして提案されている。

【0005】しかしながら、これら全固体二次電池においても、正負電極からの取出端子は、従来の電池と同様に、ケースを正電極あるいは負電極、電池接続用のキャップなどをその対極とすことによって端子を取り出す必要があった（例えば特開平7-25188号公報参照）。または特開平6-203826号公報に示されたポリマー電池や特開平7-220754号公報に示された積層型のリチウム二次電池および特開平8-162151号公報に示された全固体リチウム電池などは、いずれも帯状のリード端子で取り出すことが必要で、小型機器への実装向けの電池には不適であった。すなわち、端子の接続のために、本来充放電に寄与しない構造を電池の外部に設けざるを得なかった。

【0006】本発明はこのような従来装置の問題点に鑑みてなされたものであって、その目的は全固体二次電池の端子の取り出し形状を工夫することにより、小型機器への全固体電池の効率的な実装を図るため、搭載すべき基板などの周辺機器との接続性を改善し、必要とする設置面積を小さくする点にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1に係る全固体二次電池では、正電極、固体電解質、および負電極を順次積層してなる全固体二次電池において、前記正電極または負電極のうちの一方の電極側から前記固体電解質と他方の電極を貫通する孔を設け、この孔の内壁部を絶縁材料で被覆すると共に、中心部に導電材料を充填して、前記一方の電極の取出端子を前記他方の電極側に設けたことを特徴とする。

【0008】また、請求項2に係る全固体二次電池では、正電極、固体電解質、および負電極を順次積層してなる全固体二次電池において、前記正電極または負電極のうちの一方の電極側から前記固体電解質と他方の電極の端面部に凹状溝を設け、この凹状溝の側壁部を絶縁材料で被覆すると共に、その外側に導電材料を配設して、前記一方の電極の取出端子を前記他方の電極側に設けたことを特徴とする。

【0009】

【作用】上記のように構成すると、平板状の全固体二次電池において、電池の正電極と負電極の両方の端子をいずれか一方の電極側にそろえて配置できる。このことにより、従来の二次電池では、その実装時に必要であった電池の接続のための機構や、ケースによる保持や、電池端子周辺部の接続リード線の引回しなどの必要がなくなる。このことにより、携帯電話機などに代表される小型機器における二次電池の実装の効率を飛躍的に上げることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を添付図面に基づいて詳細に説明する。図1に請求項1の発明に係る全固体二次電池の電池要素の構成を示し、その拡大図を図2に示した。図3は請求項2に係る発明の全固体二次電池の電池要素の構成を示す図である。図4は電極端子を部分的に拡大して示す図である。

【0011】全固体二次電池は、正電極1と負電極3で固体電解質2を挟んだ構造となっている。

【0012】この電極1、3の面に垂直すなわち対向する電極1、3に垂直な方向に貫通する孔4を設けている。

【0013】この孔4の内壁部は絶縁材料5で絶縁され、中心部には導電材料6が充填されている。この導電材料6は、正電極1もしくは負電極3の何れか一方の電極に形成された集電体7、8と接続されている。この図では負電極集電体7と接続されており、接続された負電

(3)

3

極3と対向する正電極集電体8側に取り出されている。この正電極集電体8上へ正電極端子9が形成されている。さらに負電極集電体7と接続された導電材料からなる負電極端子10も正電極集電体8内に形成されており、2つの端子共に電池の正電極1側の面のみに取り出された形状をとっている。

【0014】正電極1、負電極3、および固体電解質2はそれぞれ以下に示す材料から構成される。すなわち、電極材料の活物質としては、遷移金属のカルコゲン化合物や、スピネル構造の遷移金属酸化物があげられる。カルコゲン化合物としては TiO_2 、 Cr_3O_8 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 CoO_2 などの酸化物系、 TiS_2 、 VS_2 、 FeS などの硫化物系などがあげられ、スピネル構造としては LiMn_2O_4 に代表される各種遷移金属酸化物、あるいはその一部元素置換型酸化物や、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ などの各種遷移金属酸化物やその一部元素置換型酸化物を用いることができる。硫化物系では活物質の大気中の水分などとの反応性が高いことから、酸化物系の活物質材料が望ましい。

【0015】これらの材料を正電極および負電極活物質として用いる場合、その選択に関しては特に限定されるものではなく、2種類の遷移金属酸化物あるいは硫化物の充放電電位を比較してより貴な電位を示すものを正電極に、より卑な電位を示すものを負電極にそれぞれ用いることで任意の電池電圧をもつように形成できる。さらに、電極1、3における電子電導性補助の目的から、 SnO_2 あるいは TiO_2 、ITOあるいはカーボンといった導電性の添加物を添加してもよい。

【0016】また、本発明で用いる無機固体電解質2には、例えば $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ や $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ などの結晶質固体電解質、 $3\text{OLiI}-4\text{LiI}_2\text{O}-29\text{P}_2\text{O}_5$ や $4\text{OLiI}_2\text{O}-3\text{OLiI}-35\text{B}_2\text{O}_3-25\text{LiNbO}_3$ 、 $10\text{LiI}_2\text{O}-25\text{B}_2\text{O}_3-15\text{SiO}_2-50\text{ZnO}$ などの酸化物系非晶質固体電解質、 $45\text{LiI}-37\text{Li}_2\text{S}-18\text{P}_2\text{S}_5$ や $\text{Li}_3\text{PO}_4-63\text{Li}_2\text{S}-36\text{SiS}_2$ などの硫化物系非晶質固体電解質などを用いることができるが、活物質の安定性を見地からサイクル充放電性能を維持するために、酸化物系材料を用いることが好ましい。

【0017】孔あるいは溝4の形状に関しては、特に限定するものではないが、電池のエネルギー密度の観点から、電池の充放電に寄与する活物質である電極材料を除去する量と直接関連するので、電流値が確保できる範囲で支障のない量とすべきである。

【0018】孔4の中を埋める絶縁材料5としては、絶縁性の樹脂、無機酸化物、ガラス非晶質材料など絶縁性が確保でき、孔あるいは溝4に充填可能なものであれば、何れの材質でもよい。

【0019】また、導電材料6としては主に金属材料が適するが、電子電導性を確保できれば、酸化物などの半

4

導体材料でも使用できる。但し、電極集電体7、8との接続を考慮すると集電体材料と同一の材料を用いることが望ましい。すなわち集電体7、8を構成する材料としては、 Au 、 Ag 、 Pd 、 Pt 、 Ni 、 Al 、 Cu 、または Ti から選ばれた何れか一つあるいは二つ以上の金属もしくはその合金を主成分とする金属材料あるいはその導電性ペーストなどが用いられる。

【0020】また、電極1、3上への集電体7、8の蒸着方法は特に限定されないが、真空蒸着、スクリーン印刷、スパッタリング、CVDやメッキなどの方法で形成できる。

【0021】電池要素9は、図1に示した絶縁性樹脂のコーティング外装12で被覆または梱包され、全固体二次電池13を形成している。この外装の材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルおよびポリイミドなどの高分子樹脂コーティングで外装被覆されている。

【0022】次に、電池要素9の作製方法を説明する。電池要素9は、上述した材料によって積層形成されている。積層構造は、各電極層、固体電解質層をシート成形あるいは基板上へのスクリーン印刷した後に乾燥し、基板を除去することで形成できる。形成された積層体をホットプレス法で加圧加熱して焼成して緻密化することで電池要素9を形成する。前者のシート成形の場合、まず各電極ならびに固体電解質のペーストを必要とする厚みにスクリーン印刷やドクターブレード法で塗布した後、得られたシートを乾燥し、固体電解質を正負両電極で挟んで乾燥して脱脂を行ない、ホットプレス法で焼成して形成できる。また、この電池要素9の形成は正・負電極1、3、固体電解質2のすべてをスクリーン印刷や不活性雰囲気下でのスパッタリング法で形成することもできる。

【0023】孔あるいは溝4は次のようにして形成する。すなわち、焼成前に加工を行なう方法としては、シート成形あるいは積層塗布した後、打ち抜き加工で形成、もしくは印刷時にマスキングなどを用いて未塗布部分を形成しながら積層する。また、ホットプレス後に加工を行なう方法としては、ダイシング、レーザーアブレーション、化学エッチング、プラズマエッチング、イオンエッチング、電子線といった方法のいずれかで加工して形成できる。

【0024】孔あるいは溝4の内壁を被覆する絶縁材料5および導電材料6の2層構造は次のようにして形成する。予め導電材料6を内部封入したファイバ状の封止材を絶縁材料6として用い、このファイバ状の封止材を孔あるいは溝4の形状に加工して用いる。このほか印刷で形成する方法、或いは樹脂で加熱硬化して形成する方法など、電池性能を劣化させることなく接合することが可能なものであれば何れの方法でもよい。このように接合した後、電極1、3の厚みに合わせて切断し、貫通する

(4)

5

端子部分を形成した後、集電体7あるいは集電体8との接合を行なう。このとき、一方の電極の側は集電体7あるいは集電体8と貫通している端子は接続しているが、反対の電極側集電体7あるいは集電体8の形成時には端子部分をマスキングして短絡を避けている。

【0025】全固体二次電池の電池要素を用い、最終的に電極端子を形成したい場所（孔位置は固定、この場合負電極端子）をマスキングし、樹脂コーティングの外装をディッピングなどでコーティング硬化した後に、マスキングを剥離して表面に現れた部分が電池の正負電極端子10を形成して全固体二次電池とする。

【0026】

【実施例】（実施例1）各電池要素の形成は以下のようにして行った。正電極活物質として $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}]\text{O}_4$ を用いた。出発原料として MnO_2 に対して Li_2CO_3 などの化合物を $\text{Li}:\text{Mn}$ 所定のモル比1:1:1.9となるように混合し、大気中の $450^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$ で焼成することで合成した。この活物質75重量%に対して、無機固体電解質として $30\text{LiI}-41\text{Li}_2\text{O}-29\text{P}_2\text{O}_5$ 粉末を15重量%、導電助材として $\text{ITO}(\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2=95:5)$ を10重量%を秤量して十分に混合した。この混合粉末に対して成形用バインダーとして市販のバインダー（ポリビニルブチラル）を5重量%外添加し、ボールミルを用いてトルエンを溶剤にペーストの調製を行った。調製したペーストを $100\mu\text{m}$ の厚みに成形して溶剤を揮散させた後、バインダーの脱脂を 350°C で行って 650°C の大気中で焼成して電極を作製した。

【0027】一方、負電極活物質として $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{5/3}]\text{O}_4$ を用いた。出発原料として TiO_2 に対して、 Li_2CO_3 などの化合物を $\text{Li}:\text{Ti}$ が所定のモル比4:5になるように混合し、大気中の $650^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$ で焼成することで合成した。この負電極活物質を用いて正電極と同様に、活物質85重量%に対して無機固体電解質 $30\text{LiI}-41\text{Li}_2\text{O}-29\text{P}_2\text{O}_5$ 粉末を15重量%の割合で混合して負電極混合粉末を作製した。この負電極混合粉末に対して成形用バインダーとして正電極と同様にバインダーを5重量%外添加し、ボールミルを用いてトルエンを溶剤にペーストの調製を行った。調製したペーストを $80\mu\text{m}$ の厚みに成形し、溶剤を揮散させた後、バインダーの脱脂、焼成を正電極と同様に実施して電極を作製した。

【0028】また、固体電解質 $10\text{Li}_2\text{O}-25\text{B}_2\text{O}_3-15\text{SiO}_2-50\text{ZnO}$ を上記固体電解質に対して重量比80:20で混合し、電極と同様にバインダーを5重量部添加してトルエンを溶剤に用いてペーストを調製した。調製したペーストを焼成した正電極上に、スクリーン印刷で $20\mu\text{m}$ の厚みで積層塗布した。塗布した後、溶剤を乾燥揮散させて大気中の 350°C でバインダ

6

ーの脱脂を行った後、焼成した負電極を重ねて3つの層を一体にした後、ホットプレスで $25\sim 59\text{MPa}$ の圧力で $450\sim 700^\circ\text{C}$ にて加圧焼成した。この方法で電池要素を $30\text{mm}\times 30\text{mm}$ に成形加工した。

【0029】電池要素への穴あけ加工を炭酸ガスレーザーで行った。パルスレーザーの照射によって、電池要素の中心部分へ直径2.0mmの貫通孔を開けた。

【0030】この孔部分へ予め加工しておいた封着用ガラスに $1.0\text{mm}\phi$ のAu線を封入したガラスファイバを挿入し、大気中 350°C にて加熱接合した後、正電極側と負電極側のそれぞれの電極表面からはみ出している部分を切断した。その後、負電極側は、Au集電体を全面に真空蒸着した。一方、正電極側は孔に充填した部分5、6をマスキングしてから、同じくAu集電体を全面に蒸着した。蒸着量はいずれも 2500\AA となるように行って素電池を形成した。蒸着した後、改めて正電極端子に該当する部分にマスキングを施し、素電池全体を樹脂へのディッピングでコーティング外装を形成し、加熱硬化させた。その後、マスキングを取り去って全固体二次電池を完成した。

【0031】作製した電池をプリント基板上へ半田でフェースダウン接続を行った。接続に要したプリント基板上の電池の占有面積は、 $30.2\text{mm}\times 30.2\text{mm}$ （高さ 0.6mm ）であった。

【0032】電池の充放電特性評価は二次電池充放電装置で行なった。充電条件として $50\mu\text{A}$ の電流で全固体電池を3.5Vまで充電し、電圧が3.5Vに到達した後、充電を停止して5分間保持し、その後、1.0Vの電圧まで $50\mu\text{A}$ の放電電流で放電し、放電を停止して5分間保持し、再度3.5Vまで充電するという繰り返しの充放電サイクル試験を行った。充放電は加速試験のため 80°C で実施した。放電容量のサイクル毎の推移によって電池性能の評価を5セルについて行った。

（比較例1）孔を開けない以外は、実施例1と同様に $30\text{mm}\times 30\text{mm}$ の電池要素を作製した。

【0033】電池の集電体としてAuを同様に蒸着した後、Alのリード（ $4\text{mm}\times 8\text{mm}\times 0.05\text{mm}$ ）2本を導電性接着剤を用いて正負各電極へ加熱硬化させて接合した。その後、実施例1と同様に樹脂でコーティング外装を形成して比較電池とした。

【0034】作製した電池は、実施例1と同様にプリント基板上へ超音波溶接を行った。接続に要したプリント基板上の電池の占有面積は、 $30.2\text{mm}\times 34.2\text{mm}$ （高さ 0.7mm ）であった。実施例1と同様に 80°C で二次電池充放電装置によってサイクル特性の評価を行った。サイクル特性の試験結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

(5)

7		8					
		初期放電容量 (μAh)					
	(測定温度)	1 サイクル後	25 サイクル後	50 サイクル後	150 サイクル後	500 サイクル後	外 観
実施例 1	(80)	57	57	57	56	54	変化なし
比較例 1	(80)	58	58	55	52	43	端子接合強度低下

【0036】比較例では実施例の実装面積に対し、1割強の実装面積を必要とし、本発明に示す端子を取り出す形状を導入することで実装の小型化できることが確認できた。

【0037】比較例に示した端子を折り曲げることで取り付けも可能であるが、実施例に示す方法では電極の面上において任意の個所への端子取出ができることから特に実施例が有効であることは明らかである。

【0038】また、実施例、比較例共に初期25サイクルまでは、ほぼ同じサイクル容量特性を示すことが確認された。しかし、充放電150サイクルを経過すると、比較例では容量劣化が急激に進行していくが、実施例1ではそのような劣化は起こらなかった。

【0039】これは、端子部分の接続に導電性の接着剤（有機バインダ）を用いたために、長期加熱試験による導電性の劣化が加速されたためと考えられる。

【0040】従って、実施例に示した構造をもつ電池構造が設置面積において小型化が図れると共に、他の接続方法に比して信頼性の高い接続方法であることが確認できた。

【0041】なお、本発明においてはスピネル型構造を持つ $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4]$ 、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4]$ を活物質として用い、固体電解質として $10\text{Li}_2\text{O}-25\text{B}_2\text{O}_3-15\text{SiO}_2-50\text{ZnO}$ などを用いたが、発明の趣旨を逸脱しない範囲であれば活物質材料および固体電解質は種々変更できる。

【0042】また、加工位置などに関しては実装機器に対応し種々の位置を取れることは明らかである。また、穴あけ加工に関してもレーザーを用いた加工に限定され

るものでなく、趣旨を逸脱しない範囲であれば種々変更できる。

【0043】

【発明の効果】以上のように、請求項1および請求項2に係る発明によれば、一方の電極側から他方の電極側にかけて孔もしくは凹状溝を形成し、この孔もしくは凹溝部分を介して一方の電極の取出端子を他方の電極側に設けたことから、電池の実装面積および体積が減少し、信頼性の高い接続が可能な全固体二次電池を形成できる。

【0044】また、請求項1および請求項2に係る発明は、捲回式のリチウムイオン電池やゲル電解質電池などに応用する場合には、その加工位置決め、電解液電解質の封止などの点から、極めて加工困難であることは自明であり、積層型の全固体電池に限った。したがって、全固体二次電池を用いた機器への実装性をより高めるための有効な技術であり、機器の小型化、信頼性の向上に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】全固体二次電池の電池要素の構成を示す図である。

【図2】全固体二次電池の構造断面の図である。

【図3】負電極端子側の構造を示す図である。

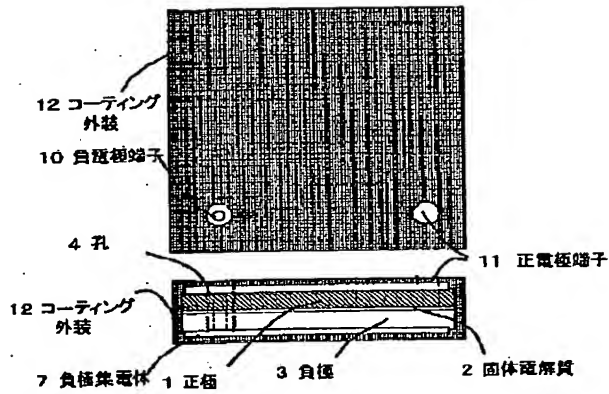
【図4】正電極端子側の構造を示す図である。

【符号の説明】

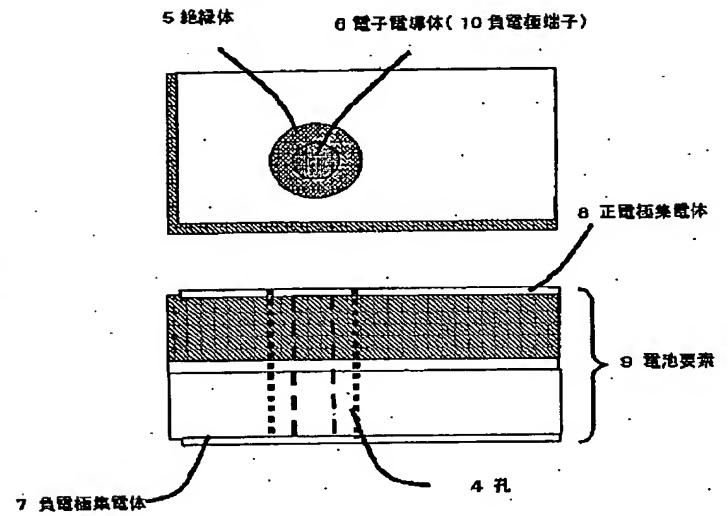
1：正電極、2：固体電解質、3：負電極、4：孔（溝）、5：絶縁材料、6：導電材料、7：負電極集電体、8：正電極集電体、9：電池要素、10：負電極端子、11：正電極端子、12：コーティング外装、13：全固体二次電池

(6)

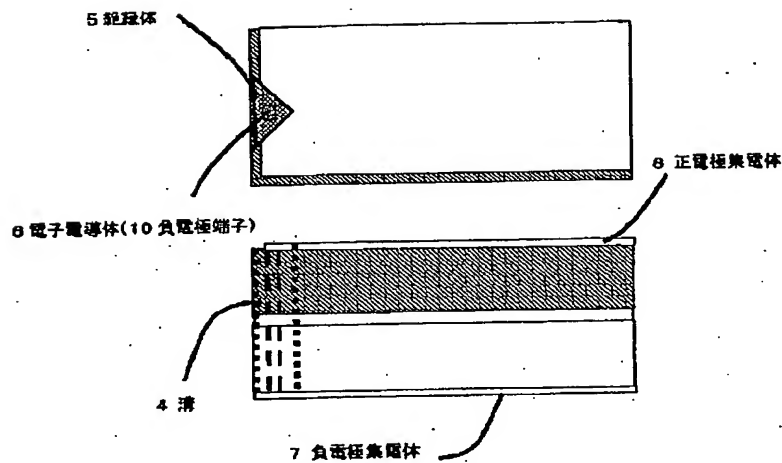
【図1】



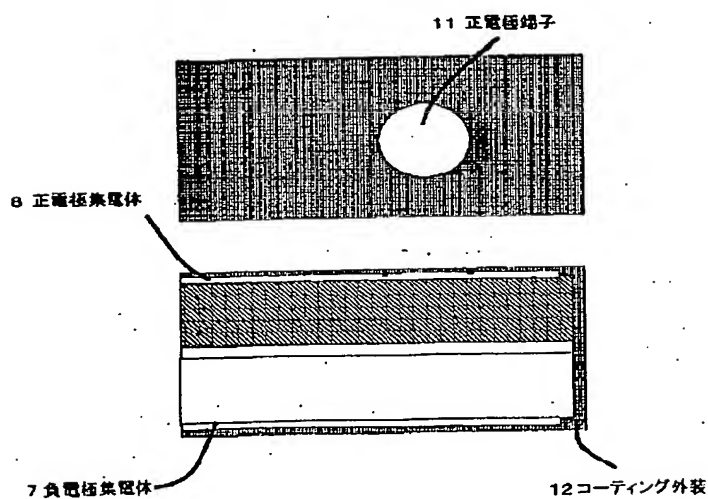
【図2】



【図3】



【図4】



(7)

フロントページの続き

(72)発明者 馬込 伸二

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京
セラ株式会社中央研究所内

(72)発明者 大崎 誠

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京
セラ株式会社中央研究所内

(72)発明者 原 亨

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京
セラ株式会社中央研究所内

(72)発明者 樋口 永

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京
セラ株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 5H022 AA09 CC02 CC03 CC08 CC12

KK03

5H029 AJ14 AK02 AK03 AK05 AL02

AL03 AL04 AM11 BJ04 BJ12

DJ05 DJ14